

**SURFACE-TREATED LAMINAR COMPOUND**

**Publication number:** JP2003041051

**Publication date:** 2003-02-13

**Inventor:** SUZUKI NORIYUKI; HARA KAZUHIRO; OONO YOSHITAKA; NAKANO KIMIHIKO

**Applicant:** KANEGAFUCHI CHEMICAL IND

**Classification:**

- international: C01B33/44; C08K9/04; C08L67/00; C08L77/00;  
C01B33/00; C08K9/00; C08L67/00; C08L77/00; (IPC1-7): C08L67/00; C08L77/00; C08K9/04; C01B33/44

- european:

**Application number:** JP20010224955 20010725

**Priority number(s):** JP20010224955 20010725

**Report a data error here**

**Abstract of JP2003041051**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a surface-treated laminar compound which is useful as a reinforcing material or a modifier for a polyester resin, or a polyamide resin, in a uniformly and finely dispersed state, has isotropically reinforcing effect on the resins, and is inhibiting warpage, and excellently promoting crystallization. **SOLUTION:** This surface-treated laminar compound is treated with a polyether compound. The polyether compound satisfies at least one condition of (a) containing a cyclic hydrocarbon group and (b) having  $\leq 30$  mg KOH/g hydroxyl number.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-41051

(P2003-41051A)

(43) 公開日 平成15年2月13日 (2003. 2. 13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 K 9/04		C 0 8 K 9/04	4 G 0 7 3
C 0 1 B 33/44		C 0 1 B 33/44	4 J 0 0 2
// C 0 8 L 67/00		C 0 8 L 67/00	
77/00		77/00	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-224955 (P2001-224955)

(22) 出願日 平成13年7月25日 (2001. 7. 25)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 鈴木 紀之

兵庫県川西市向陽台1-2-54

(72) 発明者 原 和宏

兵庫県宝塚市口谷東1-55-1-103

(72) 発明者 大野 良貴

大阪府摂津市島飼西5-5-35-509

(74) 代理人 100065226

弁理士 朝日奈 宗太 (外3名)

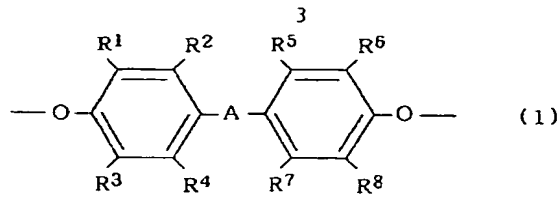
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面処理層状化合物

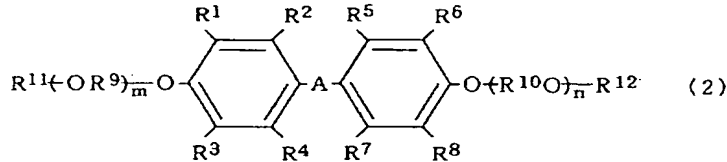
(57) 【要約】

【課題】 ポリエステル樹脂やポリアミド樹脂などの補強材や改質材として、均一に微分散可能であり、等方的な樹脂の補強効果や反り抑制効果、優れた結晶化促進効果などを有する表面処理層状化合物を提供する。

【解決手段】 ポリエーテル化合物で処理された層状化合物であって、前記ポリエーテル化合物が、(a) 環状炭化水素基を有すること、(b) 水酸基価が30mg KOH/g以下、のうち少なくとも一の条件を満たす表面処理層状化合物とする。



【0007】(式中、-A-は、-O-、-S-、-S  
O-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、炭素数1~20のアルキレ  
ン基、または炭素数6~20のアルキリデン基であり、\*



【0010】(式中、-A-は、-O-、-S-、-S  
O-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、炭素数1~20のアルキレ  
ン基、または炭素数6~20のアルキリデン基であり、  
R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、およびR<sup>8</sup>は、い  
ずれも水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1~5の  
1価の炭化水素基であり、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>はいずれも炭素数  
1~5の2価の炭化水素基であり、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>はいずれ  
も水素原子、炭素数1~20の1価の炭化水素基であ  
り、それらはそれぞれ同一であっても異なってもよ  
い。mおよびnはオキシアルキレン単位の繰り返し単位  
数を示し、2 ≤ m + n ≤ 50である。) で表わされるこ  
とが好ましい。

【0011】前記ポリエーテル化合物で処理された層状  
化合物が、水または水を含有する極性溶媒中で、層状化  
合物およびポリエーテル化合物を混合することによって  
得られるものであることが好ましい。

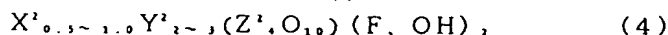
【0012】前記層状化合物が層状ケイ酸塩であること  
が好ましい。

※



(式中、X<sup>1</sup>はK、Na、1/2Ca、および1/2M  
gからなる群より選ばれる1種以上であり、Y<sup>1</sup>はM  
g、Fe、Mn、Ni、Zn、Li、Al、およびCr  
からなる群より選ばれる1種以上であり、Z<sup>1</sup>はSi、  
およびAlからなる群より選ばれる1種以上である。な  
お、H<sub>2</sub>Oは層間イオンと結合している水分子を表わす  
が、nは層間イオンおよび相対湿度に応じて著しく変動  
する) で表わされる、天然または合成されたものであ  
る。該スメクタイト族粘土の具体例としては、たとえ  
ば、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイ

★



(式中、X<sup>2</sup>はLi、Na、K、Rb、Ca、Ba、お  
よびSrからなる群より選ばれる1種以上であり、Y<sup>2</sup>  
はMg、Fe、Ni、Mn、Al、およびLiからなる  
群より選ばれる1種以上であり、Z<sup>2</sup>はSi、Ge、A  
l、Fe、およびBからなる群より選ばれる1種以上で

50

\* R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、およびR<sup>8</sup>は、い  
ずれも水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1~5の  
1価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であ  
っても異なってもよい。) で表わされる単位を有する  
ことが好ましい。

【0008】前記ポリエーテル化合物が下記一般式

(2) :

【0009】

【化4】

※【0013】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる層状化合物と  
は、ケイ酸塩、リン酸ジルコニウムなどのリン酸塩、チ  
タン酸カリウムなどのチタン酸塩、タングステン酸ナト  
リウムなどのタングステン酸塩、ウラン酸ナトリウムな  
どのウラン酸塩、バナジン酸カリウムなどのバナジン酸  
塩、モリブデン酸マグネシウムなどのモリブデン酸塩、  
ニオブ酸カリウムなどのニオブ酸塩、黒鉛からなる群よ  
り選択される1種以上である。なかでも入手の容易性、  
取扱性等の点から層状ケイ酸塩が好ましく用いられ  
る。

【0014】前記層状ケイ酸塩とは、主として酸化ケイ  
素の四面体シートと、主として金属水酸化物の八面体シ  
ートから形成され、たとえば、スメクタイト族粘土およ  
び膨潤性雲母などがあげられる。

【0015】前記スメクタイト族粘土は下記一般式

(3) :

★ト、サポナイト、鉄サポナイト、ヘクトライト、ソーコ  
ナイト、スチブンサイトおよびベントナイトなど、また  
はこれらの置換体、誘導体、あるいはこれらの混合物が  
あげられる。前記スメクタイト族粘土の初期の凝集状態  
における底面間隔は約10~17Åであり、凝集状態で  
のスメクタイト族粘土の平均粒径はおおよそ1000Å  
~1000000Åである。

【0016】また、前記膨潤性雲母は下記一般式

(4) :

ある。) で表わされる、天然または合成されたものであ  
る。これらは、水、水と任意の割合で相溶する極性溶  
媒、および水と該極性溶媒の混合溶媒中で膨潤する性質  
を有する物であり、たとえば、リチウム型テニオライ  
ト、ナトリウム型テニオライト、リチウム型四ケイ素雲

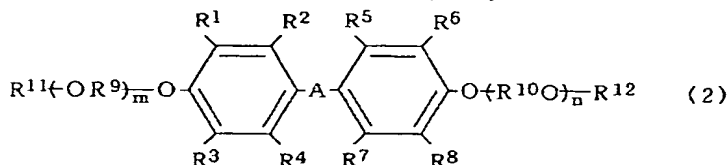
$-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ が、入手が容易である点から好ましい。また、前記 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、および $R^7$ は、それぞれ水素原子、メチル基、エチル基から選ばれる基であることが、入手が容易\*

\*である点から好ましい。

(0028)さらに、下記一般式(2)：

(0029)

(化6)



【0030】(式中、 $-A-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、炭素数1~20のアルキレン基、または炭素数6~20のアルキリデン基であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、および $R^8$ は、いずれも水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1~5の1価の炭化水素基であり、 $R^9$ 、 $R^{10}$ はいずれも炭素数1~5の2価の炭化水素基であり、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ はいずれも水素原子、炭素数1~20の1価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なってもよい。 $m$ および $n$ はオキシアルキレン単位の繰り返し単位数を示し、 $2 \leq m+n \leq 50$ である。)で表わされるポリエーテル化合物が熱安定性、層状化合物の分散性、入手の容易さの点からとくに好ましく用いられ得る。前記 $-A-$ は、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ が、入手が容易である点から好ましい。また、前記 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、および $R^8$ は、それぞれ水素原子、メチル基、エチル基から選ばれる基であることが、入手が容易である点から好ましい。前記 $R^9$ 、 $R^{10}$ は、エチレン基および/またはプロピレン基であることが、入手が容易である点から好ましい。前記 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ は、水素原子、メチル基、エチル基から選ばれる基であることが、入手が容易である点から好ましい。前記 $m+n$ は、 $2 \leq m+n \leq 50$ であることが好ましい。より好ましくは、 $m+n$ が $2 \leq m+n \leq 30$ である。 $m+n$ が2より小さいと、樹脂中での層状化合物の分散性が損なわれる傾向にある。 $m+n$ が50をこえると、熱に対する安定性が低下する傾向にある。また前記 $m$ は、1~15であることが、入手が容易である点、層状化合物の分散性、熱安定性の点から好ましい。前記 $n$ は、1~15であることが、入手が容易である点、層状化合物の分散性、熱安定性の点から好ましい。

【0031】前記ポリエーテル化合物には、熱可塑性ポリエステル樹脂や層状化合物に悪影響を与えない限り、アルコキシシリル基やシラノール基など、 $Si-O-Si$ 結合を形成し得るケイ素を含有する官能基以外の官能基を有していてもよい。該置換基の例としては、飽和または不飽和の一価または多価の脂肪族炭化水素基、エステル結合で結合している基、エポキシ基、アミノ基、カルボキシ基、末端にカルボニル基を有する基、アミド基、メルカプト基、スルホニル結合で結合している基、

スルフィニル結合で結合している基、ニトロ基、ニトロソ基、ニトリル基、ハロゲン原子および水酸基などがあげられる。これらのうちの1種で置換されていてもよく、2種以上で置換されていてもよい。

【0032】ポリエーテル化合物中の置換基の組成比はとくに制限されるものではないが、ポリエーテル化合物が、水または水を含有する極性溶媒に可溶となることが望ましい。具体的には、室温の水100gに対する溶解度が1g以上であることが好ましい。より好ましくは2g以上、さらに好ましくは5g以上、とくに好ましくは10g以上、もっとも好ましくは20g以上である。

【0033】ポリエーテル化合物の使用量は、層状化合物と熱可塑性ポリエステル樹脂との親和性、強化ポリエステル樹脂組成物中での層状化合物の分散性が充分に高まるように調整し得る。必要であるならば、異種の官能基を有する複数種のポリエーテル化合物を併用し得る。したがって、ポリエーテル化合物の使用量は一概に数値で限定されるものではないが、層状化合物100重量部に対するポリエーテル化合物の配合量の下限値は、0.1重量部であることが好ましい。より好ましくは0.2重量部、さらに好ましくは0.3重量部、とくに好ましくは0.4重量部、もっとも好ましくは0.5重量部である。層状化合物100重量部に対するポリエーテル化合物の配合量の上限値は、200重量部であることが好ましい。より好ましくは180重量部、さらに好ましくは160重量部、とくに好ましくは140重量部、もっとも好ましくは120重量部である。ポリエーテル化合物量の下限値が0.1重量部より小さいと、層状化合物の微分散化効果が充分でなくなる傾向がある。また、ポリエーテル化合物量の200重量部をこえても、層状化合物の微分散効果は変わらない傾向にある。

【0034】本発明において、ポリエーテル化合物で層状化合物を処理する方法はとくに限定されない。たとえば、以下に示した方法で行ない得る。

【0035】まず、層状化合物と分散媒を攪拌混合する。前記分散媒とは、水または水を含有する極性溶媒などがあげられる。なかでも、水が、分散媒を乾燥する工程において処理が容易である点で好ましい。前記極性溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、エチレングリコール、プロブレ

1, 3-ジオキソラン、1, 4-ブタンジオールなどのモノマー単位を有するコポリマーなどがあげられる。ポリアセタール樹脂の製造方法にはとくに制限はなく、通常トリオキサンの開環重合により製造される。また、共重合体も使用でき、公知の方法で架橋またはグラフト変性したものも使用できる。ポリアセタール樹脂は単独でも2種以上を組み合わせ用いてもよい。分子量にはとくに制限はなく、通常は、ASTMD1238-89Eにしたがって、190℃で測定したメルトインデックス(MI)が1~25の範囲である。MIが1より小さいと、加工性が損なわれる傾向にある。MIが25をこえ

ると、物性が不十分となる傾向にある。  
 【0041】本発明で用いられるポリアリーレンスルフィド系樹脂とは、芳香族残基がチオエーテル結合を介して結ばれた重合体であり、加熱溶融することができる。かかる樹脂の主鎖構造は、たとえば、ポリフェニレンスルフィドやポリフェニレンスルフィドスルホンであり、単独でも2種以上を組み合わせ用いてもよい。ポリアリーレンスルフィド系樹脂の分子量はとくに制限はなく、通常は重量平均分子量が10000~50000

の範囲である。重量平均分子量が10000より小さいと、物性が不十分となる傾向にある。重量平均分子量が50000をこえと、加工性が損なわれる傾向にある。  
 【0042】本発明で用いられるポリカーボネート樹脂にはとくに限定はなく、ビスフェノール化合物とホスゲンとの反応、またはビスフェノール化合物と炭酸ジエステルとの反応により得られる従来公知の任意のポリカーボネート樹脂が使用される。具体例としては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン型ポリカーボネート樹脂、2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン型ポリカーボネート、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン型ポリカーボネート、4, 4'-ジヒドロキシフェニルエーテル型ポリカーボネート、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド型ポリカーボネート、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン型ポリカーボネート、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン型ポリカーボネート、1, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)ベンゼンなどがあげられる。それらは単独、または2種以上組み合わせて使用してもよい。前記ポリカーボネート樹脂は単独で使用してもよく、また、構成成分やその比率が異なるものおよび(または)分子量の異なるものを2種以上組み合わせて使用してもよいが、強度や機械的特性およびコストの点から、ビスフェノールA型ポリカーボネートが好ましい。ポリカーボネート(P

10

20

30

40

50

00をこえと、加工性が損なわれる傾向にある。

【0043】本発明で用いられるポリアリレート樹脂にはとくに制限がなく、芳香族ジカルボン酸化合物および/または芳香族ジカルボン酸のエステル形成性誘導体を主成分とする酸成分(以降、芳香族ジカルボン酸)、およびジフェノール化合物および/またはジフェノール化合物のエステル形成性誘導体を主成分とするジフェノール成分(以降、ジフェノール)との反応により得られる公知のポリアリレート樹脂である。ポリアリレート樹脂の具体例としては、テレフタル酸と2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(「ビスフェノールA」)の反応から得られるポリアリレート(たとえばユニチカ(株)製、商品名: Uポリマー)、イソフタル酸と2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの反応から得られるポリアリレート(たとえば、デュボン社製、商品名: アリロン)、テレフタル酸とイソフタル酸の混合物および2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの反応から得られるポリアリレート、テレフタル酸とイソフタル酸の混合物および2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンと1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンの混合物の反応から得られるポリアリレート、イソフタル酸と2, 5-ナフタレンジカルボン酸の混合物および2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの反応から得られるポリアリレート、イソフタル酸と2, 5-ナフタレンジカルボン酸の混合物および2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンと1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンの混合物の反応から得られるポリアリレートなどがあげられる。また、これらの樹脂の製造に使用される芳香族ジカルボン酸および/またはジフェノールを2種以上用いて製造したポリアリレート樹脂があげられる。ポリアリレート樹脂は単独または組成あるいは成分の異なるものおよび/または分子量の異なるものを2種以上組み合わせて使用し得る。ポリアリレート樹脂の分子量はとくに制限はないが、通常、クロロホルムを用いて25℃で測定した重量平均分子量(Mw)が25000~80000である。Mwが25000より小さいと、物性が不十分となる傾向にある。Mwが80000をこえと、加工性が損なわれる傾向にある。

【0044】本発明の表面処理層状化合物は前記樹脂中に微分散することができ、それによってさまざまな効果が得られる。すなわち、従来から広く用いられる繊維強化材と比較して異方性が抑制される。そのうえ、繊維強化材ではリサイクル時に繊維が破砕されて物性が低下するのに対し、本発明の表面処理層状化合物は破砕しないので物性が低下せず、リサイクル性に優れる。また、その他の効果としては、たとえば、反りや成形収縮、線膨張率を抑制して寸法安定性を高める効果、ガスバリア性

だし、必要に応じて、サンプルはLINKAM製のホットステージTHM600を用いて250～270℃で溶融させ、溶融状態のままで分散粒子の状態を測定した。

【0055】（反り）樹脂組成物を乾燥した後、金型温度120℃、樹脂温度250～280℃の条件で、寸法約120×120×1mmの平板状試験片を射出成形した。平面上に前記の平板状試験片を置き、試験片の4隅のうち、1カ所を押さえ、残り3隅のうち、平面からの距離が最も大きい値をノギスを用いて測定した。4隅それぞれを押さえ、得られた反り値の平均値を求めた。

【0056】（曲げ特性）樹脂組成物を乾燥した後、型締圧80tの射出成形機を用い、樹脂温度250～270℃で、寸法約120mm×120mm×3mm厚の試験片を射出成形した。得られた成形品からMD方向とTD方向に寸法約12.7mm×120mm×3mm厚の試験片を切り取り、ASTM D790に準じて、曲げ弾性率を測定した。値が大きいほど優れており、また\*

表 1

実施例		1	2	3	4
表面処理層状化合物		M-1	M-2	M-3	M-4
イオン交換水	重量部	100	100	100	100
層状化合物A-1		5			
層状化合物A-2			10	10	10
ポリエーテル化合物B-1		3	2	5	
ポリエーテル化合物B-2					5
底面間隔	A	28	24	35	23
IR分析結果		エーテル結合、ベンゼン環、水酸基、メチル基、メチレン基	エーテル結合、ベンゼン環、水酸基、メチル基、メチレン基	エーテル結合、ベンゼン環、水酸基、メチル基、メチレン基	エーテル結合、メチル基、メチレン基

【0060】表1に示すように、ポリエーテル化合物が層状化合物の表面に存在しており、それによって底面間隔が拡大している。よって、本発明の表面処理層状化合物が得られていることがわかる。

#### 【0061】実施例5

表面処理層状化合物の効果を示すためにつぎの実験を行った。すなわち、表2に示す重量比で樹脂および本発明の表面処理層状化合物を2軸押出機（TEX44、日本製鋼（株）製）に一括投入して溶融混練し、樹脂組成

\*MDとTDの値に近いほど異方性がない。

【0057】（結晶化温度、結晶化度）セイコー電子（株）製のDSC220Cを用いて、昇降温10℃/分で測定を行なった。

#### 【0058】実施例1～4

イオン交換水と層状化合物を湿式ミル機（コロイドミル、日本精機（株）製、回転数3000～5000rpm、剪断速度2000～3000（1/s））により5分間攪拌混合してスラリーとした。ついでポリエーテル化合物を添加して15～30分間混合して処理した。そののち、乾燥し、粉碎により粉体化して、ポリエーテル化合物で処理した本発明の表面処理層状化合物（M-1～M-4）を得た。用いた原料の重量比を表1に示す。得られた表面処理層状化合物の底面間隔および表面の官能基を評価した。結果をあわせて表1に示す。

#### 【0059】

#### 【表1】

物を得た。得られた樹脂組成物のMD、TD方向の曲げ弾性率および反りを評価した。結果を表2に示す。

#### 【0062】比較例1～3

樹脂C-1、ガラス繊維、タルクを二軸押出機（日本製鋼（株）製、TEX44）を用いて溶融混練することにより樹脂組成物を得、評価した。結果を表2に示す。

#### 【0063】

#### 【表2】

表 4

		実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 6	比較例 7	比較例 8
樹脂C-2	重量部	100			100		
樹脂C-3			100			100	
樹脂C-4				100			100
表面処理層状化合物M-2		12		12			
表面処理層状化合物M-3			15				
タルク					10	10	10
灰分率	wt%	8.9	8.7	8.9	9.8	9.7	9.7
分散粒子数[N]		80	73	78	4	4	4
曲げ弾性率 MD	MPa	5340	5120	4880	3040	2990	2840
曲げ弾性率 TD		5330	5090	4850	3050	3040	2860
反り	mm	1.5	2.1	2.2	2.5	5.1	5.9

【0071】表4より、他のさまざまな樹脂中でも表面処理層状化合物は均一に微分散し、その結果として当方的な補強効果が得られ、反りも抑制されることがわかる。

【0072】

【発明の効果】以上詳述したように、特定の構造を有するポリエーテル化合物と層状化合物を溶媒中で混合する＊

＊ことによって表面処理層状化合物が得られる。得られた表面処理層状化合物は、ポリエステル樹脂やポリアミド樹脂等に配合すると樹脂中で均一に微分散する。その結果、等方的な補強効果や反りの抑制効果、また別の効果としては結晶化促進効果などを有する。得られる樹脂組成物は種々の用途に用いられ得る。

フロントページの続き

(72)発明者 中野 公彦

兵庫県神戸市垂水区本多間6-27-4

Fターム(参考) 4G073 B871 CA06 CM07 CM14 CM15  
CM22 CN04 CN07 CN09 CP01  
FD01 FD02 FD21 FD25 FF04  
UA08  
4J002 CF001 CL001 DJ006 DJ036  
DJ056 F8086 FD016